

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

#3



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2001年 9月 6日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2001-270808

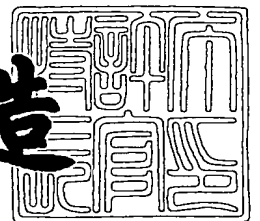
[ST.10/C]: [JP2001-270808]

出 願 人  
Applicant(s): 富士ゼロックス株式会社

2002年 1月25日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3000740

【書類名】 特許願

【整理番号】 FE01-00710

【提出日】 平成13年 9月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/02 101

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

    【氏名】 吉沢 久江

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

    【氏名】 岸 健太郎

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

    【氏名】 堀内 一永

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい富士ゼロックス株式会社内

    【氏名】 清水 正昭

【特許出願人】

    【識別番号】 000005496

    【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ナノワイヤーおよびその製造方法、並びにそれを用いたナノネットワーク、ナノネットワークの製造方法、炭素構造体、電子デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芯部が、少なくとも 1 層のグラフェンシートから構成されるカーボンナノチューブからなり、該芯部の周囲にグラフェンシートが改質した 1 層または 2 層以上の改質グラフェンシートからなる機能層を備えることを特徴とするナノワイヤー。

【請求項 2】 前記改質グラフェンシートが、アモルファスカーボン領域を有することを特徴とする請求項 1 に記載のナノワイヤー。

【請求項 3】 前記改質グラフェンシートの改質された炭素原子に、グラフェンシートとは異なる構造の構造体が結合してなることを特徴とする請求項 1 に記載のナノワイヤー。

【請求項 4】 前記構造体が、機能性分子であることを特徴とする請求項 3 に記載のナノワイヤー。

【請求項 5】 前記機能層が、絶縁性を備えることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 に記載のナノワイヤー。

【請求項 6】 前記機能層が、半導体特性を備えることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 に記載のナノワイヤー。

【請求項 7】 前記機能層に、他の物体が分散されてなることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 に記載のナノワイヤー。

【請求項 8】 前記他の物体が、ドーピング剤であることを特徴とする請求項 7 に記載のナノワイヤー。

【請求項 9】 前記他の物体が、機能性分子であることを特徴とする請求項 7 に記載のナノワイヤー。

【請求項 10】 前記芯部を構成するカーボンナノチューブの中空管部分内に、所定の物体が取り込まれてなることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 に記載のナノワイヤー。

【請求項 11】 前記芯部を構成するカーボンナノチューブが、半導体特性

を示す構造であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 に記載のナノワイヤー。

【請求項 1 2】 前記芯部を構成するカーボンナノチューブが、導体特性を示す構造であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 に記載のナノワイヤー。

【請求項 1 3】 前記機能層のさらに外層として、該機能層と異なる構造の第 2 の機能層を備えることを特徴とする請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 に記載のナノワイヤー。

【請求項 1 4】 請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 に記載の複数本のナノワイヤーが、少なくともその側面で前記機能層同士が融合し合い網目構造を形成してなることを特徴とするナノネットワーク。

【請求項 1 5】 2 層以上のグラフェンシートから構成されるマルチウォールカーボンナノチューブにおける、最外層を構成するグラフェンシートと、少なくとも 1 つの内層を構成するグラフェンシートと、がアモルファスカーボン領域により部分的に接続されてなることを特徴とする炭素構造体。

【請求項 1 6】 2 層以上のグラフェンシートから構成されるマルチウォールカーボンナノチューブに対し、少なくとも改質処理を施すことで、芯部が、少なくとも 1 層のグラフェンシートから構成されるカーボンナノチューブからなり、該芯部の周囲にグラフェンシートが改質した 1 層または 2 層以上の改質グラフェンシートからなる機能層を形成することを特徴とするナノワイヤーの製造方法。

【請求項 1 7】 前記改質処理が、メカノケミカル処理であることを特徴とする請求項 1 6 に記載のナノワイヤーの製造方法。

【請求項 1 8】 前記改質処理が、前記メカノケミカル処理に加えて、加熱処理、酸性溶媒処理、および、超音波処理からなる群より選ばれる少なくとも 1 の処理を組み合わせることを特徴とする請求項 1 7 に記載のナノワイヤーの製造方法。

【請求項 1 9】 前記ナノワイヤーがその長手方向に、前記芯部のカーボンナノチューブ由来のグラフェンシートに囲まれた中空管部分と、該中空管部分が

絞られた形状の節部と、が交互に形成されるまで、前記改質処理を施すことを特徴とする請求項 1 6 ～ 1 8 のいずれか 1 に記載のナノワイヤーの製造方法。

【請求項 2 0】 前記マルチウォールカーボンナノチューブの少なくとも表面に欠陥を生じさせることにより、グラフェンシートに囲まれた中空管部分を有するカーボンナノチューブが芯部として残された状態で、かつ、該芯部の周囲にグラフェンシートが改質した 1 層または 2 層以上の改質グラフェンシートからなる層が形成されるまで、前記改質処理を施すことを特徴とする請求項 1 6 ～ 1 8 のいずれか 1 に記載のナノワイヤーの製造方法。

【請求項 2 1】 前記改質グラフェンシートが、アモルファスカーボン領域を有することを特徴とする請求項 2 0 に記載のナノワイヤーの製造方法。

【請求項 2 2】 前記マルチウォールカーボンナノチューブの少なくとも表面に欠陥を生じさせることにより、グラフェンシートに囲まれた中空管部分を有するカーボンナノチューブが芯部として残された状態で、かつ、該芯部の周囲にグラフェンシートが改質しアモルファスカーボン領域を有する 1 層または 2 層以上の改質グラフェンシートからなる層が形成され、これらナノワイヤーの複数本が、前記アモルファスカーボン領域にて相互に融合した状態で付着したネットワーク構造を形成するまで、前記改質処理を施すことを特徴とする請求項 1 6 ～ 1 8 のいずれか 1 に記載のナノワイヤーの製造方法。

【請求項 2 3】 用いるマルチウォールカーボンナノチューブが 3 層以上であり、機能層が 2 層以上の改質グラフェンシートからなることを特徴とする請求項 1 6 に記載のナノワイヤーの製造方法。

【請求項 2 4】 請求項 2 に記載のナノワイヤーと、請求項 1 に記載のナノワイヤーまたはカーボンナノチューブとを、請求項 2 に記載のナノワイヤーにおけるアモルファスカーボン領域が、請求項 1 に記載のナノワイヤーまたはカーボンナノチューブに当接するように交差させ、該交差部に電子線を照射することで相互間を電気接続することを特徴とするナノネットワークの製造方法。

【請求項 2 5】 請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 に記載のナノワイヤーを、電気配線として用いたことを特徴とする電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カーボンナノチューブを用いるナノワイヤーおよびその製造方法、並びにそれを用いたナノネットワーク、ナノネットワークの製造方法、炭素構造体、電子デバイスに関する。

本発明は、広範なカーボンナノチューブの応用に展開可能なものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

繊維状のカーボンを一般的にカーボンファイバーと呼んでいるが、直径数  $\mu\text{m}$  以上の太さの構造材料として用いられるカーボンファイバーは、従来から何種類もの製法が研究されて来ている。

【 0 0 0 3 】

これとは別に、近年発見されたカーボンナノチューブは直径  $1\ \mu\text{m}$  以下の太さのチューブ状材料であり、理想的なものとしては炭素六角網目のシート状の構造（グラフェンシート）がチューブの軸に平行になって管を形成し、さらにこの管が多重になることもある。このカーボンナノチューブは炭素でできた六角網目の繋り方や、チューブの太さにより金属的あるいは半導体的な性質を示すことが理論的に予想され、将来の機能材料として期待されている。

【 0 0 0 4 】

カーボンナノチューブの合成には、アーク放電法を利用するのが一般的になっているが、この他、レーザー蒸発法や熱分解法、プラズマ利用等が近年研究されてきている。ここで近年開発されたカーボンナノチューブについて概説する。

直径がカーボンファイバーよりも細い  $1\ \mu\text{m}$  以下の材料は、通称カーボンナノチューブと呼ばれ、カーボンファイバーとは区別されているが、特に明確な境界はない。狭義には、炭素の六角網目のグラフェンシートが、チューブの軸に平行に管を形成したものをカーボンナノチューブと呼ぶ（なお、本発明においてカーボンナノチューブとは、この狭義の解釈が適用される。）。

【 0 0 0 5 】

一般的に狭義のカーボンナノチューブは、さらに分類され、グラフェンシート

が1枚の構造のものはシングルウォールカーボンナノチューブと呼ばれ、一方、多層のグラフェンシートから構成されているものはマルチウォールカーボンナノチューブと呼ばれている。どのような構造のカーボンナノチューブが得られるかは、合成方法や条件によってある程度決定される。

## 【0006】

シングルウォールカーボンナノチューブは生成物における純度が低く、多量のアモルファスカーボンやグラファイトといった不純物の中に埋もれているような状態で存在している。しかし、アモルファスカーボンとカーボンナノチューブとを高精度に分離する方法がないため、シングルウォールカーボンナノチューブを利用する際には、アモルファスカーボンの取扱いが実用上の問題となっている。

一方、マルチウォールカーボンナノチューブは高い収率で得られ、アモルファスカーボンの残留も極めて少ないため、高純度のカーボンナノチューブが入手しやすいというメリットがある。

## 【0007】

これらのカーボンナノチューブは、金属配線と比べても高い電気伝導性を有するため、ナノサイズの微小電子デバイスにおける電気配線として利用することが期待されている。

Florian Banhart は、アモルファスカーボンを糊のように用いて、2本のカーボンナノチューブを電子線のエネルギーで接着することを Nano Letters (Vol. 1 (6), 2001, p. 329~332) において報告している。ここで接着に供しているアモルファスカーボンは、カーボンナノチューブ中に不純物として残留していたものや、空気中にある炭素化合物が電子線による加熱により集合化されたものであり、かかるアモルファスカーボンにより、電子線の照射位置でカーボンナノチューブ同士が接続される。

## 【0008】

一方、カーボンナノチューブの電気伝導度を変化させる方法として、シングルウォールカーボンナノチューブの表面をフッ素化することが知られている（「カーボンナノチューブ」化学同人（2001）篠原：「カーボンナノチューブの可溶化と化学反応」（2001）p. 99~101）。当該技術は、1本のカーボ



ンナノチューブの表面をフッ素化するのではなく、複数の束になったシングルウォールカーボンナノチューブの周囲をフッ素化するものである。これにより、電気抵抗が、 $5 \sim 16 \Omega$  から  $20 M\Omega$  に急増する。

## 【0009】

また、シングルウォールカーボンナノチューブに化学修飾する研究も行われている（「カーボンナノチューブ」化学同人（2001）篠原：「カーボンナノチューブの可溶化と化学反応」（2001）p. 101～106）。しかしながら、当該技術においては、グラフェンシートの表面は非常に化学反応性が低いため、カーボンナノチューブを短く切断してオープンエンドを形成し化学修飾を行う方法が取られている。このとき、カーボンナノチューブを切断する方法として、酸処理と超音波処理とを組み合わせる方法が採られている。これは酸性溶液中で超音波処理することで、シングルウォールカーボンナノチューブの側面に欠陥を発生させて切断するものである。かかる方法により、カーボンナノチューブは短く切断される（数100nm程度）。このように端部が化学修飾されたカーボンナノチューブは、化学修飾の態様によっては溶媒に溶解させることも可能である。

また、特許第2595903号公報に記載されたように、酸処理によってカーボンナノチューブ表面を化学的修飾することも可能であるが、端部と異なり表面は反応性が乏しいため、その変性割合は原子数比で10%に満たない。

## 【0010】

カーボンナノチューブ表面を修飾する他の方法としては、特開平8-209126号公報に記載されているように、水素あるいはメタン雰囲気下で高温長時間曝すことでカーボンナノチューブ表面を開環させ、カーボンナノチューブ表面を水素化あるいはメタン化する方法があるが、これも表面のグラフェンシートの一部が変性するだけである。

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

カーボンナノチューブは、高電気伝導性、強靱性や化学安定性等、これまでにない優れた特性を有しているが、カーボンナノチューブをそのまま利用するので

は、応用範囲に限界が生じてしまう。従ってカーボンナノチューブを他の機能を有する機能層中に配置させ、その機能を有効に利用できる構造が必要である。しかしながら、一方でその特性により機能層中に安定的にカーボンナノチューブを配置することが困難であり、安定的に配置するために化学結合を試みると、一般にその優れた特性が損なわれてしまう。

#### 【 0 0 1 2 】

例えば、既述の如くアモルファスカーボンを糊のように用いて、2本のカーボンナノチューブを電子線のエネルギーで接着する技術では、前記アモルファスカーボンは、カーボンナノチューブのグラフェンシート表面にアモルファスカーボン同士が集結することで、カーボンナノチューブ同士を固定しているだけなので、電氣的なネットワークを考えた場合、接続を安定に維持するのは難しい。

#### 【 0 0 1 3 】

また、既述の如く、シングルウォールカーボンナノチューブの表面をフッ素化する技術により、表面を絶縁して、これを配線として互いに接続させることも考えられるが、このワイヤー自体は高い抵抗性を示すため、これらを接触させてアモルファスカーボン等で固定したとしても電気抵抗が高く、ネットワーク配線を形成することが困難である。表面に付着したフッ素を適宜除去したり、選択的にフッ素を付着させないで電機接続部分を確保することや、フッ素の付着していないナノワイヤーの先端だけで電気接続させることも考えられるが、多くの電気接続を行う場合には、生産性が著しく低い。

#### 【 0 0 1 4 】

さらに、既述の如く、カーボンナノチューブの側面の化学修飾は、シングルウォールカーボンナノチューブでのみ具体化されてきているが、シングルウォールカーボンナノチューブはグラフェンシートが1層しかないため、その1層に化学修飾してしまうとグラフェンシートが変性し、二重結合が失われることで電気伝導度が低下する等、カーボンナノチューブの特性劣化を引き起こしてしまう。

#### 【 0 0 1 5 】

また、高純度のカーボンナノチューブを大量に使用することを考慮すると、入手容易なマルチウォールカーボンナノチューブを使用し得ることが望ましい。し

かしながら、マルチウォールカーボンナノチューブは一般に反応性が乏しく、その表面を十分に化学修飾する具体的な方法はこれまで知られていなかった。さらに、最表面のグラフェンシート層しか結合基を結合させることができない従来の化学修飾の方法では、変性量が不十分なためカーボンナノチューブを機能層に埋め込むことができず、機能層を安定的にカーボンナノチューブに付着させることや、機能層として十分な機能を持たせることができない。

## 【0016】

本発明は、以上の様な問題点に鑑みてなされたものであり、カーボンナノチューブを利用した新たなナノワイヤーおよびその製造方法を提供し、さらにはこのナノワイヤーから構成されるナノネットワークを簡便に製造する方法を提供することにより、カーボンナノチューブのハンドリング性を向上させ、カーボンナノチューブを含む電子デバイスや機能材料、およびその他構造材料などの、広範なカーボンナノチューブの応用を実現させることを目的とする。

## 【0017】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的は、以下の本発明により達成される。

すなわち第1の本発明は、芯部が、少なくとも1層のグラフェンシートから構成されるカーボンナノチューブからなり、該芯部の周囲にグラフェンシートが改質した1層または2層以上の改質グラフェンシートからなる機能層を備えることを特徴とするナノワイヤーである。

## 【0018】

第1の本発明によれば、ナノワイヤーは中心に少なくとも1層のグラフェンシートから構成されるカーボンナノチューブの芯部が存在するため、カーボンナノチューブとしての特性をそのまま利用することができる。また、同時に芯部となるカーボンナノチューブの周囲に、1層または2層以上の改質グラフェンシートからなる機能層が設けられているため、炭素同士の結合が十分に絡み合い、機能層は芯部に安定して保持される。さらに、機能層を構成する改質グラフェンシート表面には、結合手が多数形成されるため、化学的な修飾を行うことも容易である。

## 【 0 0 1 9 】

なお、本発明において「改質」とは、主として、グラフェンシートを構成する六員環の網目構造が部分的に破壊された状態を意味する。ここで破壊とは、六員環の網目構造における $\pi$ 結合や $\sigma$ 結合が開環して、元のグラフェンシート構造が部分的に失われることを指し、完全にグラフェンシート構造が崩壊して前記芯部からグラフェンシート全体が離れてしまう状態は含まないが、部分的に離れる状態は含まれる。

## 【 0 0 2 0 】

また、「改質」との用語の意味には、グラフェンシートを構成する六員環に、化学的な修飾が行われた状態をも含むものとする。ただし、この場合には、以下に示す3つの態様についてのみ、本発明における「改質」の概念に含めるものとする。

## 【 0 0 2 1 】

- ・グラフェンシートを構成する六員環の網目構造が部分的に破壊されてから、その破壊箇所に化学的な修飾が行われた状態。
- ・グラフェンシートの2層以上の領域にわたって、化学的な修飾が行われた状態。
- ・少なくとも1層のグラフェンシートを構成する六員環の網目構造が部分的に破壊され、他の1層のグラフェンシートに化学的な修飾が行われた状態。

## 【 0 0 2 2 】

前記改質グラフェンシートには、アモルファスカーボン領域を有していてもよいし、改質された炭素原子に、グラフェンシートとは異なる構造の構造体が結合していてもよい。前記構造体としては、機能性分子であってもよい。

前記機能層は、絶縁性あるいは半導体特性を備えていてもよい。前記機能層には、他の物体が分散されていてもよく、かかる他の物体としては、ドーピング剤や機能性分子等が挙げられる。

## 【 0 0 2 3 】

前記芯部を構成するカーボンナノチューブの中空管部分内には、所定の物体が取り込まれていてもよい。

前記芯部を構成するカーボンナノチューブとしては、半導体特性を示す構造および導体特性を示す構造のいずれであってもよく、使用目的に応じて選択することができる。

## 【 0 0 2 4 】

第 2 の本発明は、上記第 1 の本発明の複数本のナノワイヤーが、少なくともその側面で前記機能層同士が融合し合い網目構造を形成してなることを特徴とするナノネットワークである。

第 2 の本発明によれば、ナノワイヤーは中心に少なくとも 1 層のグラフェンシートから構成されるカーボンナノチューブの芯部が存在するため、カーボンナノチューブとしての特性をそのまま利用した微細なナノネットワークを組むことができる。また、同時に芯部となるカーボンナノチューブの周囲に、1 層または 2 層以上の改質グラフェンシートからなる機能層が設けられているため、炭素同士の結合が十分に絡み合い、機能層は芯部に安定して保持されたまま、他のナノワイヤーと強固に接続され、安定かつ堅牢なナノネットワークを得ることができる。さらに、機能層を構成する改質グラフェンシート表面には、結合手が多数形成されるため、化学的な修飾を行うことも容易である。

## 【 0 0 2 5 】

第 3 の本発明は、2 層以上のグラフェンシートから構成されるマルチウォールカーボンナノチューブにおける、最外層を構成するグラフェンシートと、少なくとも 1 つの内層を構成するグラフェンシートと、がアモルファスカーボン領域により部分的に接続されてなることを特徴とする炭素構造体である。

## 【 0 0 2 6 】

第 3 の本発明によれば、アモルファスカーボン領域が表面のグラフェンシートだけでなく、内側のグラフェンシートとも電気的に接続された状態になっている。従って、マルチウォールカーボンナノチューブの表面のグラフェンシートだけではなく、内層のグラフェンシートにも、アモルファスカーボン領域を介して電流を流すことができ、電流密度を増加させることができる。また、マルチウォールカーボンナノチューブを構成する複数のグラフェンシートとして、導電性特性および半導体特性の異なる特性の構造のものを組み合わせて、アモルファスカー

ボン領域で外層と内層とを接続することにより、半導体デバイスとして利用することができる。

## 【 0 0 2 7 】

第 4 の本発明は、2 層以上のグラフェンシートから構成されるマルチウォールカーボンナノチューブに対し、少なくとも改質処理を施すことで、芯部が、少なくとも 1 層のグラフェンシートから構成されるカーボンナノチューブからなり、該芯部の周囲にグラフェンシートが改質した 1 層または 2 層以上の改質グラフェンシートからなる機能層を形成することを特徴とするナノワイヤーの製造方法である。

第 4 の本発明によれば、各種改質処理を施すことで、第 1 の本発明のナノワイヤーを所望の構造のものとして製造することができる。

## 【 0 0 2 8 】

前記改質処理としては、メカノケミカル処理、加熱処理、酸性溶媒処理、および、超音波処理等が挙げられるが、カーボンナノチューブとしての長さが維持されたまま、あるいはある程度維持されたまま、マルチウォールカーボンナノチューブの側面のグラフェンシートを改質させることが、短時間で可能になる点で、メカノケミカル処理を採用することが好ましく、これに加えて、加熱処理、酸性溶媒処理、および、超音波処理からなる群より選ばれる少なくとも 1 の処理を組み合わせることがより好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

前記改質処理の程度としては、①前記ナノワイヤーがその長手方向に、前記芯部のカーボンナノチューブ由来のグラフェンシートに囲まれた中空管部分と、該中空管部分が絞られた形状の節部と、が交互に形成されるまで、②前記マルチウォールカーボンナノチューブの少なくとも表面に欠陥を生じさせることにより、グラフェンシートに囲まれた中空管部分を有するカーボンナノチューブが芯部として残された状態で、かつ、該芯部の周囲にグラフェンシートが改質した 1 層または 2 層以上の改質グラフェンシートからなる層が形成されるまで（特に前記改質グラフェンシートが、アモルファスカーボン領域を有する状態になるまで）、あるいは、③前記マルチウォールカーボンナノチューブの少なくとも表面に欠陥

を生じさせることにより、グラフェンシートに囲まれた中空管部分を有するカーボンナノチューブが芯部として残された状態で、かつ、該芯部の周囲にグラフェンシートが改質しアモルファスカーボン領域を有する１層または２層以上の改質グラフェンシートからなる層が形成され、これらナノワイヤーの複数本が、前記アモルファスカーボン領域にて相互に融合した状態で付着したネットワーク構造を形成するまで、行うことができる。

ナノワイヤーの製造に用いるマルチウォールカーボンナノチューブとしては３層以上であってもよく、その場合、機能層が２層以上の改質グラフェンシートからなるものであってもよい。

#### 【 0 0 3 0 】

第５の本発明は、第１の本発明のナノワイヤーであって、前記改質グラフェンシートがアモルファスカーボン領域を有するもの（以下、「ナノワイヤーＡ」という場合がある。）と、第１の本発明のナノワイヤー（アモルファスカーボン領域の有無は問わない。以下、「ナノワイヤーＢ」という場合がある。）またはカーボンナノチューブとを、ナノワイヤーＡにおけるアモルファスカーボン領域が、ナノワイヤーＢまたはカーボンナノチューブに当接するように交差させ、該交差部に電子線を照射することで相互間を電気接続することを特徴とするナノネットワークの製造方法である。

#### 【 0 0 3 1 】

第５の本発明によれば、ナノワイヤー相互間、あるいはナノワイヤーおよびカーボンナノチューブ間の接続が、ナノワイヤーのグラフェンシート由来のアモルファスカーボンによるため、単に交差部に電子線を照射することで両者間を電気接続することができ、かつ、強固となり、堅牢なナノネットワークを簡単に製造することができる。

#### 【 0 0 3 2 】

第６の本発明は、第１の本発明のナノワイヤーを、電気配線として用いたことを特徴とする電子デバイスである。

第６の本発明によれば、上記優れた特性を有する、あるいは、所望の特性を保持させることができる第１の本発明のナノワイヤーを用いているため、これら優

れた特性に応じた各種機能を有する電子デバイスを得ることができる。

【 0 0 3 3 】

【発明の実施の形態】

以下、第 1 の本発明から順に詳細に説明する。

[第 1 の本発明]

第 1 の本発明については、好ましい実施形態を挙げて説明する。なお、以下の実施形態のナノワイヤーの製造方法については、[第 4 の本発明] の項で詳述する。

【 0 0 3 4 】

<第 1 の実施形態>

図 1 は、第 1 の実施形態のナノワイヤーの模式拡大断面図である。図 1 に示されるように、本実施形態のナノワイヤーは、2 層のグラフェンシート 1 2 a, 1 2 b から構成される筒状のカーボンナノチューブからなる芯部 1 2 と、その周囲にグラフェンシートが改質した 1 層の改質グラフェンシートからなる機能層 1 4 と、を備える。

機能層 1 4 を構成する改質グラフェンシートは、部分的に構造が破壊されており、当該箇所がアモルファスカーボン領域となっている。

【 0 0 3 5 】

図 2 に、改質グラフェンシートにおける改質部分を説明するための模式説明図を示す。カーボンナノチューブのグラフェンシートは、図 2 (a) に示すように六員環の網目構造を有している。これが適当な手段により改質されると、図 2 (b) に示すように、六員環の網目構造が部分的に破壊され、ある程度自由な結合手が現れた状態となっている。本発明においては、このように六員環の網目構造が破壊され、ある程度自由な結合手が単発でなくある程度の面積をもって現れている状態をアモルファスカーボン状と称し、かかるアモルファスカーボン状の部分をアモルファスカーボン領域と称する。

【 0 0 3 6 】

なお、六員環のごく一部の結合が切断された程度では、機能層 1 4 として機能し得ないため、機能層の目的に応じて、グラフェンシートの周囲に改質部分が存



在することが望まれる。従って、本発明においては、ナノワイヤーの電気特性を 10%以上変化させる機能層が存在する程度の改質がなされていることが望まれる。

## 【0037】

本実施形態によれば、ナノワイヤーは中心に 2 層のグラフェンシート 12a, 12b から構成されるカーボンナノチューブの芯部 12 が存在するため、カーボンナノチューブとしての特性をそのまま利用することができる。また、同時に芯部 12 となるカーボンナノチューブの周囲に、1 層の改質グラフェンシートからなる機能層 14 が設けられているため、炭素同士の結合が十分に絡み合い、機能層 14 は芯部 12 に安定して保持される。さらに、機能層 14 を構成する改質グラフェンシート表面には、結合手が多数形成されるため、化学的な修飾を行うことも容易である。

## 【0038】

機能層 14 は、グラフェンシートが改質されたものであるもので、六員環を構成する二重結合が部分的に破壊され、結合手が現れている。グラフェンシートの改質量を増加させることで、カーボンナノチューブからなる芯部 12 に絡まるアモルファスカーボン被膜を形成することもできる。

## 【0039】

カーボンナノチューブにおいては、グラフェンシートを筒状にしたときに接続される炭素の位置によって、導体特性を示したり、半導体特性を示したりする。半導体特性を示す際の電気伝導度は、一般に  $10^8 \sim 10^9 \text{ S/cm}$  と非常に高い。一方、アモルファスカーボンの電気伝導度は約  $100 \text{ S/cm}$  であり、芯部となるカーボンナノチューブと比較するとかなり高抵抗であるため、本実施形態のナノワイヤーは、表面のグラフェンシートが改質されていない通常のカーボンナノチューブとは異なる電気特性を持つナノワイヤーとなる。

## 【0040】

さらに、かかる構造を有する複数の本実施形態のナノワイヤー同士を接触させると、接触点を介して電流を流すことが可能となるが、前記改質グラフェンシートは、グラフェンシート構造が残存してカーボンナノチューブに絡み付いている

ので、カーボンナノチューブに対して高い固着力を有しており、安定的な電気接続が可能となる。換言すれば、本実施形態のナノワイヤーには、カーボンナノチューブの電気特性を損なわずに、他のナノワイヤーとの安定的な電気接続を容易にする機能層が形成されている。

#### 【0041】

#### <第2の実施形態>

図3は、第2の実施形態のナノワイヤーの模式拡大断面図である。図3に示されるように、本実施形態のナノワイヤーは、2層のグラフェンシート22a、22bから構成される筒状のカーボンナノチューブからなる芯部22と、その周囲にグラフェンシートが改質した2層の改質グラフェンシート24a、24bからなる機能層24と、を備える。

#### 【0042】

機能層24を構成する改質グラフェンシート24a、24bは、部分的に構造が破壊されており、当該箇所がアモルファスカーボン領域となっている。具体的には、表面側の改質グラフェンシート24bの構造が破壊されておりアモルファスカーボン領域を形成しているが、中心側の改質グラフェンシート24aの構造は、完全には破壊されておらず、網目を構成する結合手が部分的に切断された状態にある。

#### 【0043】

図4に、本実施形態のナノワイヤーの透過型電子顕微鏡写真（倍率60000倍）を示す。なお、写真の倍率は、写真の引き伸ばしの程度により、多少の誤差が生じている（以下、全ての写真について同様）。また、当該写真のナノワイヤーを形成するのに用いたマルチウォールカーボンナノチューブは、6、7層構造であり、厳密には本実施形態のナノワイヤーと同一の構造ではない。

#### 【0044】

図4の写真からわかるように、中心にカーボンナノチューブが見られるのに対し、外周部に行く程ぼやけた感じになっている。これは外周部に行く程グラフェンシート構造が改質されているためである。既述の如く、写真のナノワイヤーを形成するのに用いたマルチウォールカーボンナノチューブは6、7層構造であり

、機能層を構成するグラフェンシートは、そのうち外周の2層程度である。

【0045】

本実施形態によれば、ナノワイヤーは中心に2層のグラフェンシート22a, 22bから構成されるカーボンナノチューブの芯部22が存在するため、カーボンナノチューブとしての特性をそのまま利用することができる。また、同時に芯部22となるカーボンナノチューブの周囲に、2層の改質グラフェンシート24a, 24bからなる機能層24が設けられているため、炭素同士の結合が十分に絡み合い、機能層24は芯部22に安定して保持される。さらに、機能層24を構成する改質グラフェンシート24a, 24b表面には、結合手が多数形成されるため、化学的な修飾を行うことも容易である。その他、第1の実施形態と同様の作用・効果を有する。

本発明においては、改質グラフェンシートの層の数としては、芯部への絡み付き構造が安定的に形成されるべく、本実施形態の如く2層以上であることが望ましい。

【0046】

### <第3の実施形態>

図5は、第3の実施形態のナノワイヤーの模式拡大断面図である。図5に示されるように、本実施形態のナノワイヤーは、2層のグラフェンシート32a, 32bから構成される筒状のカーボンナノチューブからなる芯部32と、その周囲にグラフェンシートが改質した2層の改質グラフェンシート34a, 34bからなる機能層34と、を備える。

【0047】

機能層34を構成する改質グラフェンシート34a, 34bは、広い領域にわたり構造が破壊されて、アモルファスカーボン化されており（広域破壊部分36）、第1や第2の実施形態のような部分的な破壊状態を越えている。すなわち、広域破壊部分36では、改質グラフェンシート34a, 34bの網目構造は完全に破壊され、両改質グラフェンシート34a, 34bが広域破壊部分36のアモルファスカーボンによって接続された状態となっている。勿論、改質グラフェンシート34a, 34bの広域破壊部分36以外の箇所には、アモルファスカーボ

ン領域が存在していてもよい。

【0048】

本実施形態によれば、ナノワイヤーは中心に2層のグラフェンシート32a, 32bから構成されるカーボンナノチューブの芯部32が存在するため、カーボンナノチューブとしての特性をそのまま利用することができる。また、同時に芯部32となるカーボンナノチューブの周囲に、2層の改質グラフェンシート34a, 34bからなる機能層24が設けられており、改質グラフェンシート34a, 34bには広域破壊部分36が存在するものの、全体としては炭素同士の結合が十分に絡み合い、機能層34は芯部32に安定して保持される。さらに、機能層34を構成する改質グラフェンシート34a, 34b表面には、結合手が多数形成されるため、化学的な修飾を行うことも容易である。

【0049】

そして、広域破壊部分36により2層の改質グラフェンシート34a, 34bが電氣的に接続されているため、この2層の改質グラフェンシート34a, 34bの電気特性を適宜調整することにより、所望の電気素子として活用することも可能である。

【0050】

<第4の実施形態>

図6は、第4の実施形態のナノワイヤーの模式拡大断面図である。図6に示されるように、本実施形態のナノワイヤーは、2層のグラフェンシート42a, 42bから構成される筒状のカーボンナノチューブからなる芯部42と、その周囲にグラフェンシートが改質した2層の改質グラフェンシート44a, 44bからなる機能層44と、を備える。

【0051】

本実施形態では、2層の改質グラフェンシート44a, 44bからなる機能層44のみならず、2層のグラフェンシート42a, 42bから構成されるカーボンナノチューブからなる芯部42までもが改質されて、アモルファスカーボン化されている（節部B）。すなわち、本実施形態のナノワイヤーは、その長手方向に、芯部42のカーボンナノチューブ由来のグラフェンシート42a, 42bに

囲まれた中空管部分 A と、該中空管部分 A が絞られた形状の節部 B と、が交互に形成された状態となっている。つまり、本実施形態のナノワイヤーは、改質処理により、芯部 4 2 となるカーボンナノチューブの 2 層のグラフェンシート 4 2 a , 4 2 b の一部が改質している状態である。

#### 【 0 0 5 2 】

本発明において、芯部 4 2 となるカーボンナノチューブの全長に渡って、グラフェンシート 4 2 a , 4 2 b の改質の無いものである必要はなく、本実施形態のように、長さ方向に断続的に芯部 4 2 のカーボンナノチューブが切断された状態であってもよい。この場合、芯部 4 2 を構成するカーボンナノチューブは、短いカーボンナノチューブの集合体の状態となるが、機能層 4 4 における改質グラフェンシート 4 4 a , 4 4 b においても電気伝導性を残すことができるから、導電ワイヤーとしての機能を備えさせることができる。また、節部 B によるカーボンナノチューブの切断間隔を調整することにより、電気抵抗を調整することもできるので、抵抗ワイヤとして利用することもできる。

#### 【 0 0 5 3 】

### < 第 5 の実施形態 >

図 7 は、第 5 の実施形態のナノワイヤーにおける各層の部分のみをさらに大きく拡大して示す模式拡大断面図である。図 7 に示されるように、本実施形態のナノワイヤーは、1 層のグラフェンシートから構成される筒状のカーボンナノチューブからなる芯部 5 2 と、その周囲にグラフェンシートが改質した 2 層の改質グラフェンシート 5 4 a , 5 4 b からなる機能層 5 4 と、を備える。

#### 【 0 0 5 4 】

表面側の改質グラフェンシート 5 4 b の構造は、網目を構成する結合手が多数切断され、このうちいくつかに、グラフェンシートとは異なる構造の構造体 5 8 が結合している。なお、中心側の改質グラフェンシート 5 4 a の構造は、完全には破壊されておらず、網目を構成する結合手が部分的に切断された状態にある（不図示）。

#### 【 0 0 5 5 】

構造体 5 8 の改質グラフェンシート 5 4 b への結合は、図 2 により説明するこ

とができる。すなわち、図2(a)に示す改質前のカーボンナノチューブのグラフェンシートから、改質が進み図2(b)に示す状態となった時、図示のように六員環の網目構造が部分的に破壊され、ある程度自由な結合手が現れた状態となる。この結合手部分は反応性が良好なので、図2(c)に示すように機能性分子R等の構造体を容易に結合させることができる。

## 【0056】

結合させる構造体58としては、グラフェンシートとは異なる構造の構造体であればよく、原子、分子のほか、アモルファスカーボン等の非晶質体であってもよい。

例えば、改質グラフェンシート54bの改質された炭素原子にフッ素を結合させることにより、改質グラフェンシート54bに、さらには機能層54に絶縁性を付与することができる。また、この量のある程度コントロールすることで、改質グラフェンシート54bに、さらには機能層54に半導体特性を付与することができる。

## 【0057】

また、構造体58として、電気伝導性および／または磁気特性に関与する等、機能性を有するもの（例えば機能性分子）を用いた場合には、当該機能に応じた機能を機能層に付与することができ、所望の特性を有するナノワイヤーを得ることができる。

## 【0058】

前記機能性を有する構造体としては、例えば、原子、分子、イオン、結晶、粒子、ポリマー、生物体から抽出された分子や組織などが挙げられ、その性質としては、絶縁性、導電性、半導電性（半導体特性および電気抵抗特性のいずれをも含む概念とする。）、吸光性、発光性、発色性、伸縮性、発電性、光電性などの特性を有するものが挙げられる。これら特性が、温度や湿度や雰囲気ガスによって変化するものであってもよい。

## 【0059】

また、機能性分子や機能微粒子など、設計された機能を有するものでもよい。近年、分子や微粒子の多くには半導体特性が多く見出されており、スイッチング

機能やメモリー機能などを、カーボンナノチューブのグラフェンシート表面に付与することができる。

#### 【0060】

機能性分子としては、分子内部に電荷の偏りのある分子が好ましく、電荷供与性のある分子種と、電荷受容性のある分子種とを組み合わせた分子、対称的な分子に電荷供与性あるいは電荷受容性のある分子種を組み合わせた分子、それらの繰り返しからなる巨大分子、あるいはそれら分子の集合により機能させられる分子集合体等が挙げられる。なお、上記電荷供与性および電荷受容性は、電子親和力やイオン化ポテンシャルの値で定義することができる。

また、DNA、コラーゲンなどの生体分子、あるいは生体に模倣した人工分子を使用してもよく、生体に類似した機能を付加することが可能となる。

#### 【0061】

これまでカーボンナノチューブ表面のグラフェンシートに、他の分子等を付着させるのは困難であったが、後述の第4の本発明のナノワイヤーの製造方法によれば、改質グラフェンシートの改質部分に機能性分子を結合させることができるため、本実施形態に示すように、使用可能な材料の選択肢が大きく広がる。

#### 【0062】

また、シングルウォールカーボンナノチューブに他の構造体を結合させる従来の変性物の場合、グラフェンシート構造が変化してしまうため、カーボンナノチューブが本来有する電気特性を有効に利用することができなかったが、本実施形態のように、芯部52としてカーボンナノチューブ構造が維持されるため、カーボンナノチューブの特性を有効に利用することができる。

近年、分子や微粒子の多くには半導電性が多く見出されており、スイッチング機能やメモリー機能などを、マルチウォールカーボンナノチューブに予め化学結合させておき、その後表層のグラフェンシートを改質させることもできる。

#### 【0063】

#### <第6の実施形態>

図8は、第6の実施形態のナノワイヤーにおける各層の部分のみをさらに大きく拡大して示す模式拡大断面図である。図8に示されるように、本実施形態のナ

ノワイヤーは、1層のグラフェンシートから構成される筒状のカーボンナノチューブからなる芯部62と、その周囲にグラフェンシートが改質した2層の改質グラフェンシート64a、64bからなる機能層64と、を備える。

#### 【0064】

表面側の改質グラフェンシート64bの構造は、網目を構成する結合手が多数切断されており、中心側の改質グラフェンシート64aにも、網目を構成する結合手が一部切断された状態となっている。

前記第5の実施形態では、この状態から結合手部分に機能性分子等のグラフェンシート以外の構造の構造体を結合させたが、本実施形態ではこれに代えて、改質部分の空間に、他の物体70を分散させることで、他の物体70の機能に応じて所望の機能を奏させることができる。従来、カーボンナノチューブ表面のグラフェンシート構造に分子等他の物体を分散（拡散）させることは不可能であったが、本実施形態の如く、改質グラフェンシートに対しては、改質部分に容易に他の物体を分散させることができる。

#### 【0065】

本実施形態において、改質グラフェンシート64a、64bからなる機能層64に分散し得る他の物体としては、前記第5の実施形態と同様の構造体、すなわち、原子、分子の他、機能性分子や機能微粒子など、設計された機能を有するものが用いられ、それぞれの機能に応じた特性をナノワイヤーに付与することができる。

#### 【0066】

また、前記他の物体として、ドーピング剤を分散させてもよい。ドーピング剤を分散させることにより、ナノワイヤーに半導体的性質を付与することもできる。添加可能なドーピング剤としては、特に限定されるものではなく、半導体の分野においてドーピング剤として例示される全てのものをそのまま採用することができる。ドーピング剤としては、具体的には例えば、アルミニウム、アンチモン、砒素、ガリウム、インジウム、金、プラチナ、酸素、窒素、シリコン、ボロン、チタン、モリブデン等が挙げられる。

#### 【0067】



本実施形態のナノワイヤーを得るため、真空蒸着など物質の蒸気に晒す方法；染色のように目的物質を含む溶液の滴下、あるいはその溶液中への含浸させる方法；温度を繰り返し上昇下降させて、熱膨張係数の違いにより微細な亀裂を生じさせ、その部分に浸透させる方法；電子、原子、イオン、分子、粒子を加速して打ち込む方法；等によって、他の物体を前記カーボンナノチューブ相互の間隙および／または近傍に配置させてもよい。

## 【 0 0 6 8 】

本実施形態の変形例として、第 1 の実施形態のナノワイヤーを複数本その側面で改質グラフェンシートを介して接続し、その後改質グラフェンシートの接続点以外を絶縁させるように機能性高分子を結合あるいは分散させることができる。このようにすれば安定した電気接続で相互間の絶縁もなされたネットワーク配線構造を得ることができる。

## 【 0 0 6 9 】

## ＜第 7 の実施形態＞

図 9 は、第 7 の実施形態のナノワイヤーの模式拡大断面図である。図 9 に示されるように、本実施形態のナノワイヤーは、2 層のグラフェンシート 7 2 a, 7 2 b から構成される筒状のカーボンナノチューブからなる芯部 7 2 と、その周囲にグラフェンシートが改質した 2 層の改質グラフェンシート 7 4 a, 7 4 b からなる機能層 7 4 と、を備える。すなわち、本実施形態のナノワイヤーは、基本構造は第 2 の実施形態のナノワイヤーと同様である。

## 【 0 0 7 0 】

本実施形態では、芯部 7 2 を構成するカーボンナノチューブの中空管部分内に、所定の物体 7 8 が取り込まれてなる。

所定の物体 7 8 としては、前記第 5 の実施形態と同様の構造体、すなわち、原子、分子の他、機能性分子や機能微粒子など、設計された機能を有するものが用いられ、それぞれの機能に応じた特性をナノワイヤーに付与することができる。たとえば、中心にフラーレン等の機能性分子や、金属元素を取り込むことができる。

## 【 0 0 7 1 】

## ＜第 8 の実施形態＞

図 1 0 は、第 8 の実施形態のナノワイヤーの模式拡大断面図である。図 1 0 に示されるように、本実施形態のナノワイヤーは、2 層のグラフェンシート 8 2 a, 8 2 b から構成される筒状のカーボンナノチューブからなる芯部 8 2 と、その周囲にグラフェンシートが改質した 2 層の改質グラフェンシート 8 4 a, 8 4 b からなる機能層 8 4 と、を備える。すなわち、本実施形態のナノワイヤーは、基本構造は第 2 の実施形態のナノワイヤーと同様である。

## 【0 0 7 2】

本実施形態では、機能層 8 4 のさらに外層として、該機能層 8 4 と異なる構造の第 2 の機能層 9 0 が備えられてなる。第 2 の機能層 9 0 を設けることにより、当該第 2 の機能層 9 0 の機能に応じて、さらに他の機能をナノワイヤーに付与することができる。

## 【0 0 7 3】

例えば、ポリマーフィルムなどでこのナノワイヤーを覆うことにより、第 2 の機能層 9 0 を設けた場合、カーボンナノチューブからなる芯部 8 2 と、改質グラフェンシート 8 4 a, 8 4 b からなる機能層 8 4 を保護する機能、固定する機能、および、内部を外部から絶縁する機能等をナノワイヤーに付与することができる。改質グラフェンシート 8 4 a, 8 4 b からなる機能層 8 4 が、第 5 の実施形態や第 6 の実施形態のように、改質グラフェンシートに構造体、他の物体等が結合および／または分散されている場合、特にこれらを強固に固定化することもできる。

## 【0 0 7 4】

以上、第 1 の本発明を好ましい実施形態を挙げて詳細に説明したが、本発明は、これら態様に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない限り、当業者は公知の知見により、本発明に変更および／または追加をすることができる。

第 1 の本発明のナノワイヤーは、その電気特性を利用し、電子素子として用いることができるほか、その導電性、耐腐食性を利用して電極として用いることもでき、さらに電子的応用を離れて、その極めて高い強靱性を利用して各種構造物（シャーシー、フレーム、その他機械的な部品等）として用いることもできる。

より具体的な用途については、後述する。

【0075】

[第2の本発明]

第2の本発明は、上記第1の本発明の複数本のナノワイヤーが、少なくともその側面で前記機能層同士が融合し合い網目構造を形成してなることを特徴とするナノネットワークである。図11に、第2の本発明のナノネットワークの代表的な走査電子顕微鏡写真（倍率30000倍、当該写真は、後述の実施例1のナノワイヤーと同一）を示す。

【0076】

図11には、ナノワイヤー相互間が、機能層である改質グラフェンシートで結合しあい融合している様子が現れている。通常、単なるナノチューブの集合体からネットワークを形成すると、カーボンナノチューブ相互の交差部においては、図12（a）に示すように、両者が角度を以って接触していることがわかる。しかし、第2の本発明においては、図11の写真を見てもわかるように、ナノワイヤー相互の交差部においては、図12（b）に示すように、改質グラフェンシート由来のアモルファスカーボンCが両者にまとりついた状態となり、相互を強固に緊結させる。

【0077】

なお、第2の本発明のナノネットワークの製造方法は、後述の[第4の本発明]の項で、ナノワイヤーの製造方法と併せて説明する。

第2の本発明によれば、ナノワイヤーは中心に少なくとも1層のグラフェンシートから構成されるカーボンナノチューブの芯部が存在するため、カーボンナノチューブとしての特性をそのまま利用した微細なナノネットワークを組むことができる。また、同時に芯部となるカーボンナノチューブの周囲に、1層または2層以上の改質グラフェンシートからなる機能層が設けられているため、炭素同士の結合が十分に絡み合い、機能層は芯部に安定して保持されたまま、他のナノワイヤーと強固に接続され、安定かつ堅牢なナノネットワークを得ることができる。さらに、機能層を構成する改質グラフェンシート表面には、結合手が多数形成されるため、化学的な修飾を行うことも容易である。

## 【 0 0 7 8 】

## 〔第 3 の本発明〕

第 3 の本発明は、2 層以上のグラフェンシートから構成されるマルチウォールカーボンナノチューブにおける、最外層を構成するグラフェンシートと、少なくとも 1 つの内層を構成するグラフェンシートと、がアモルファスカーボン領域により部分的に接続されてなることを特徴とする炭素構造体である。すなわち、外層を構成するグラフェンシートと、その内側の 1 層以上のグラフェンシートと、の間にまたがってアモルファスカーボン領域が設けられていることが特徴である。

## 【 0 0 7 9 】

図 1 3 は、第 3 の本発明の炭素構造体の一例を示す模式拡大断面図である。図 1 3 に示すように、前記炭素構造体は、3 層のグラフェンシート 1 0 2 a, 1 0 2 b, 1 0 2 c から構成されるマルチウォールカーボンナノチューブ 1 0 2 の両端に、アモルファスカーボン領域 D および E が配されている。アモルファスカーボン領域 D および E は、グラフェンシート 1 0 2 a, 1 0 2 b および 1 0 2 c に接続されている。なお、第 3 の本発明においては、最外層を構成するグラフェンシートと、少なくとも 1 つの内層を構成するグラフェンシートと、がアモルファスカーボン領域により部分的に接続されていれば十分であり、全てのグラフェンシートと接続されていなくても構わない。また、最外層を構成するグラフェンシートと、少なくとも 1 つの内層を構成するグラフェンシートと、の接続位置も図 1 3 に示される「両端」に限定されるものではなく、第 3 の本発明においては、「片端のみ」「中途のみ」「両端および中途」等、いずれの態様であってもよい。

## 【 0 0 8 0 】

通常カーボンナノチューブでは、グラフェンシート表面のバンド構造により、表面に電流を流すことが可能となるものである。マルチウォールカーボンナノチューブであって、端部で互いに接触して電気伝導バンドが形成されなければ互いには通電しない。この場合、マルチウォールカーボンナノチューブの有する電気伝導特性を、最外層しか利用していない状態である。

## 【 0 0 8 1 】

これに対し、第 3 の本発明によれば、アモルファスカーボン領域 D および E が表面のグラフェンシート 1 0 2 c だけでなく、内側のグラフェンシート 1 0 2 b および 1 0 2 a と電氣的に接続された状態になっている。従って、マルチウォールカーボンナノチューブ 1 0 2 の表面のグラフェンシート 1 0 2 c だけではなく、内層のグラフェンシート 1 0 2 b および 1 0 2 a にも、アモルファスカーボン領域 D および E を介して電流を流すことができ、電流密度並びに最大印加電流値を増加させることができる。

## 【 0 0 8 2 】

また、マルチウォールカーボンナノチューブ 1 0 2 を構成する複数のグラフェンシート 1 0 2 a, 1 0 2 b および 1 0 2 c として、導電性特性および半導体特性の異なる特性の構造のものを組み合わせて、アモルファスカーボン領域 D および E で外層と内層との接続状態を位置により適宜異ならせる（例えば、グラフェンシート 1 0 2 c のみに接続するアモルファスカーボン領域と、グラフェンシート 1 0 2 a, 1 0 2 b および 1 0 2 c の全てと接続するアモルファスカーボン領域を設け、グラフェンシートの特性を上層から順に導電性、半導電性、導電性と異ならせる等）ことにより、半導体デバイスや電子回路を形成することも可能となる。

## 【 0 0 8 3 】

マルチウォールカーボンナノチューブ 1 0 2 にアモルファスカーボン領域 D および E を設ける手法は、基本的に第 1 の本発明のナノワイヤーを製造するための製造方法と同一の手法、すなわち第 4 の本発明により実現することができる。勿論、アモルファスカーボン領域 D および E としては、必ずしもマルチウォールカーボンナノチューブのグラフェンシート由来のものでなくてもよく、外部からアモルファスカーボンを導入することでも、第 3 の本発明の炭素構造体を製造することができる。ただし、第 4 の本発明によれば、簡便に、かつグラフェンシート相互間の結合の強固な、第 3 の本発明の炭素構造体を製造することができる。

## 【 0 0 8 4 】

なお、第 4 の本発明により第 3 の本発明の炭素構造体を製造した場合、アモル

ファスカーボン領域を形成したグラフェンシートは、勿論「改質した」状態と解されることから、かかる炭素構造体は、第 1 の本発明のナノワイヤーとも捉えることができ、第 1 の本発明としての効果・機能をも併せ持っている。

【0085】

〔第 4 の本発明〕

第 4 の本発明は、2 層以上のグラフェンシートから構成されるマルチウォールカーボンナノチューブに対し、少なくとも改質処理を施すことで、芯部が、少なくとも 1 層のグラフェンシートから構成されるカーボンナノチューブからなり、該芯部の周囲にグラフェンシートが改質した 1 層または 2 層以上の改質グラフェンシートからなる機能層を形成することを特徴とするナノワイヤーの製造方法である。

【0086】

第 4 の本発明においては、マルチウォールカーボンナノチューブを用いて、元々カーボンナノチューブであった 1 層または 2 層以上のグラフェンシートを改質して機能層とし、内層のグラフェンシート構造のカーボンナノチューブ構造を利用可能なナノワイヤーにできるので、機能層は芯部となるカーボンナノチューブに対してベースとなるグラフェンシートの構造をある程度維持した状態で、絡み付いた状態に安定的に保持される。

【0087】

第 4 の本発明については、以下、構成要素に分けて説明する。

＜マルチウォールカーボンナノチューブ＞

本発明においては、ナノワイヤーの製造に、2 層以上のグラフェンシートから構成されるマルチウォールカーボンナノチューブが用いられる。

【0088】

適用可能なカーボンナノチューブの長さとしては、特に限定されるものではないが、一般的に  $10\text{ nm} \sim 1000\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲のものが用いられ、 $100\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲のものが好ましく用いられる。カーボンナノチューブの直径（太さ）としては、特に限定されるものではないが、一般的に  $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲のものが用いられ、カーボンナノチューブに適度なフレキシブルさが望まれる

用途に対しては、3 nm～500 nmの範囲のものが好ましく用いられる。

【0089】

カーボンナノチューブは、製造したままの状態では、アモルファスカーボンや触媒等の不純物が混在するため、これらを精製して取り除いておくことが好ましい。ただし、本発明は、不純物の存在によって、その効果が制限されるものではない。

【0090】

適用可能なカーボンナノチューブにおけるグラフェンシートの層の数としては、芯部となるカーボンナノチューブが安定的に存在し、かつその周囲に改質グラフェンシートからなる一様な機能層を形成するためには、4層以上であることが好ましい。

カーボンナノチューブの形態として、全体としてスパイラル状をしているコイル型や、中心にチューブを有し、これが球状のビーズを貫通した形状のナノビーズ型等であっても構わない。

【0091】

後述の改質処理により、マルチウォールカーボンナノチューブにおける複数層のグラフェンシートのうち何層かが改質されて改質グラフェンシートとなり、残りは芯部となる。芯部を構成するカーボンナノチューブは、シングルウォールカーボンナノチューブでもマルチウォールカーボンナノチューブでも構わない。また、当該芯部としては、導電性を有するものや半導電性を有するものであっても構わない。

【0092】

既述の如く、カーボンナノチューブにおいては、グラフェンシートを筒状にしたときに接続される炭素の位置によって、導体特性を示したり、半導体特性を示したりする。本発明のナノワイヤーは、所望とする特性に応じて、芯部が導体特性を示すもの、あるいは半導体特性を示すものを適宜選択すればよい。

【0093】

<改質処理>

本発明のナノワイヤーの製造方法においては、上記マルチウォールカーボンナ

ノチューブに対し、少なくとも改質処理が施される。「改質処理」とは、上記マルチウォールカーボンナノチューブを構成するグラフェンシートに、既述の「改質」の定義に従う改質を施すことができる処理をいう。

## 【 0 0 9 4 】

改質処理としては、メカノケミカル処理、加熱処理、酸性溶媒処理、および、超音波処理等が挙げられる。しかし、酸性溶媒処理および／または超音波処理のみでは、非常に時間がかかる一方で、側面構造の改質が過剰となりカーボンナノチューブが切断されてしまう場合がある。これに対し、メカノケミカル処理を行うことで、カーボンナノチューブとしての長さを維持したままで、短時間で、マルチウォールカーボンナノチューブ側面のグラフェンシートの改質を施すことができる。したがって、上記改質処理としては、メカノケミカル処理を行うことが好ましい。

さらに、メカノケミカル処理に加えて、加熱処理、酸性溶媒処理、および、超音波処理からなる群より選ばれる少なくとも1の処理を組み合わせることが好ましく、なかでも、少なくとも加熱処理を組み合わせることが特に好ましい。

## 【 0 0 9 5 】

これらの処理を組み合わせる場合、各処理は、その全てを、あるいは任意の組み合わせで、同時に行ってもよく、任意の順序で別々に行ってもよい。このとき、グラフェンシートの改質効果の高いメカノケミカル処理は、他の処理を同時に行う場合を含め、最初に行うことが望ましい。

## 【 0 0 9 6 】

これらの処理の組み合わせとしては、例えば、以下のような処理手順を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の例示において、1つの括弧内に複数の処理が挙げられているものは、各処理を同時に行うことを意味する。

## 【 0 0 9 7 】

- ・（メカノケミカル処理）→（酸性溶媒処理）→（加熱処理）→（超音波処理）
- ・（メカノケミカル処理）→（酸性溶媒処理）→（超音波処理）→（加熱処理）
- ・（メカノケミカル処理）→（酸性溶媒処理・超音波処理）→（加熱処理）



- ・（メカノケミカル処理）→（酸性溶媒処理・加熱処理）→（超音波処理）
- ・（メカノケミカル処理）→（酸性溶媒処理・加熱処理・超音波処理）
- ・（メカノケミカル処理・酸性溶媒処理・加熱処理）→（超音波処理）
- ・（メカノケミカル処理）→（酸性溶媒処理）→（加熱処理）
- ・（メカノケミカル処理）→（加熱処理）→（酸性溶媒処理）
- ・（メカノケミカル処理）→（酸性溶媒処理・加熱処理）
- ・（メカノケミカル処理）→（加熱処理）→（超音波処理）
- ・（メカノケミカル処理）→（加熱処理）
- ・（メカノケミカル処理・加熱処理）

【 0 0 9 8 】

次に、各改質処理ごとに、詳細を説明する。

（メカノケミカル処理）

本発明においてメカノケミカル処理とは、力学的な作用を加えることで化学的な変化を生じさせることをいう。より具体的には、マルチウォールカーボンナノチューブに対して、機械的な外力を与えることで、表面または表面から数層にわたるグラフェンシートを構成する六員環の網目構造が部分的に破壊することを言う。本発明においては、メカノケミカル処理をすることで、カーボンナノチューブ表面に欠陥（ラジカル）をつくり、芯部が、少なくとも1層のグラフェンシートから構成されるカーボンナノチューブからなり、該芯部の周囲にグラフェンシートが改質した1層または2層以上の改質グラフェンシートからなる機能層を有する第1の本発明のナノワイヤーを得ることができる。

【 0 0 9 9 】

メカノケミカル処理には、乾式と湿式とがあり、本発明においては、いずれの方式も採用することができ、両者を組み合わせることもできる。乾式のメカノケミカル処理としては、ボールミルを用いた処理（以下、単に「ボールミル処理」という場合がある。）、乳鉢を用い乳棒によりすり潰す処理（以下、単に「乳鉢処理」という場合がある。）等が挙げられる。一方、湿式のメカノケミカル処理としては、適当な分散媒にマルチウォールカーボンナノチューブを分散させた状態で、高い剪断力の攪拌装置、混練装置等により攪拌する処理や、媒体中に分散

した状態でのボールミル処理等が挙げられる。酸性溶媒処理や超音波処理と組み合わせ、同時に処理を行う場合には、酸性溶媒や超音波処理用の分散媒にマルチウォールカーボンナノチューブを分散させて、湿式のメカノケミカル処理を施しながら、組み合わせの同時処理を行えばよい。

#### 【0100】

メカノケミカル処理においては、ボールミル処理や乳鉢処理等の機械的処理における応力や時間を変えることで、カーボンナノチューブ表面の欠陥（ラジカル生成部）を増減でき、組み合わせの処理を行う場合には、続く熱処理などによる融合状態（ネット間空隙）を制御することができる。通常反応しにくいといわれるマルチウォールカーボンナノチューブであっても、メカノケミカル処理を事前に行っておくことで、その後の融合が簡単にすすむ。さらには電気特性を変えることもできる。つまり、メカノケミカル処理を行うほどネットワークの電気抵抗値を上げることができる。

#### 【0101】

メカノケミカル処理の具体的な処理条件等は、所望とする特性や原料となるマルチウォールカーボンナノチューブの種類、組み合わせる他の処理およびその条件等により、適宜調整すればよい。一般には、応力を加える時間を長くすること、応力の大きさを上げることで、改質度を増すことができる。

#### 【0102】

##### （酸性溶媒処理）

本発明において酸性溶媒処理とは、マルチウォールカーボンナノチューブを酸性溶媒により処理することをいう。使用可能な酸性溶液としては、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、重クロム酸、およびこれらの混酸等が挙げられるが、十分な改質効果を得るためには、硝酸や、重クロム酸と硫酸との混酸を用いることが好ましく、特に濃度の高いものを用いることが好ましい。

#### 【0103】

酸性溶媒処理の具体的な処理条件等は、所望とする特性や原料となるマルチウォールカーボンナノチューブの種類、組み合わせる他の処理およびその条件等により、適宜調整すればよい。例えば、処理時間を延長することで、改質度を増す

ことができる。

【0104】

(加熱処理)

本発明において加熱処理とは、マルチウォールカーボンナノチューブを直接、あるいは、適当な分散媒に分散させた上で、熱を加える処理をいう。メカノケミカル処理に続いて当該加熱処理を行うことは、メカノケミカル処理において生じたミクロの欠陥を部分的な破壊に変え、改質を効率良く進行させ得る点で好ましい。また、メカノケミカル処理に続く熱処理時間を長くすることや、温度を上げることで、ラジカルとなった部分の溶融状態を誘引しやすくし、得られるナノワイヤーの構造を適切に制御することができる。さらには電気特性を変えることもできる。つまり、熱処理を行うほどネットワークの電気抵抗値を上げることができる。

【0105】

加熱処理の具体的な処理条件等は、所望とする特性や原料となるマルチウォールカーボンナノチューブの種類、組み合わせる他の処理およびその条件等により、適宜調整すればよい。一般的には、高温、長時間加熱処理により、改質度を増すことができる。

【0106】

(超音波処理)

本発明において超音波処理とは、マルチウォールカーボンナノチューブを適当な分散媒に分散させた上で、超音波分散機により分散する処理をいう。使用可能な超音波分散機としては、特に制限はない。また、他の処理によりネットワーク構造となったナノワイヤーを、当該超音波処理により分散することで、本発明のナノワイヤーを単体で取り出すこともできる。

【0107】

超音波処理の具体的な処理条件等は、所望とする特性や原料となるマルチウォールカーボンナノチューブの種類、組み合わせる他の処理およびその条件等により、適宜調整すればよい。一般的には、高周波で長時間超音波処理を行うことで、改質度を増すことができる。

## 【 0 1 0 8 】

（その他の処理）

前記改質処理としては、上記メカノケミカル処理、加熱処理、酸性溶媒処理、および、超音波処理の他、マルチウォールカーボンナノチューブを構成するグラフェンシートの改質を施すことができる各種処理を採用することができる。例えば、化学反応による前記グラフェンシートへの付加反応または置換反応を挙げることができる。また、上記各処理に続いて、改質グラフェンシートの改質された炭素原子に、各種官能基、分子、原子等の構造体を付加させたり、改質グラフェンシートの改質された炭素原子に結合させた官能基に、分子を吸着させたりすることもできる。このようにして、得られるナノワイヤーに所望の特性を付与することができる。

## 【 0 1 0 9 】

以上の各改質処理における、処理時間、処理温度、負荷、酸の種類、酸処理時間、温度等を調整することで、マルチウォールカーボンナノチューブにおける外層のグラフェンシート側面の改質量をコントロールが可能である他、さらに長時間処理を行うことで、芯部であるカーボンナノチューブに対しても変性を生じさせることができ、電気抵抗等の特性を調整することができるようになる（すなわち、第3の本発明の炭素構造体を得ることができる。）。。

また、この過程で、改質グラフェンシートの側面同士で、複数のナノワイヤーが融合し強固なカーボンナノチューブのネットワークを構成することが可能となる（すなわち、第2の本発明のナノネットワークを得ることができる。）。。

## 【 0 1 1 0 】

さらに、液体中で各種処理を施す場合には、マルチウォールカーボンナノチューブの濃度を高くすることにより、構造体の密度を上げ、ひいてはネットワーク間空隙を小さくすることができる。このように、前記液体中のカーボンナノチューブの濃度を調節することで、得られるナノワイヤーの構造を適切に制御することができる。

さらにアモルファスカーボンなどを別途添加することで、融合面の大きなネットワークを得ることも可能となる。

【0 1 1 1】

(改質の程度)

以上の改質処理を施すには、各改質処理を適宜組み合わせることにより、および／または、改質処理の条件を適宜選択することにより、改質の程度として下記①～③の程度とすることができる。

【0 1 1 2】

① 得られるナノワイヤーがその長手方向に、前記芯部のカーボンナノチューブ由来のグラフェンシートに囲まれた中空管部分と、中空管部分が絞られた形状の節部と、が交互に形成されるまで、すなわち図 6 に示す状態となるまで、前記改質処理を施す程度。

かかる程度まで改質処理を施すことにより、前記第 4 の実施形態のナノワイヤーを得ることができる。

【0 1 1 3】

② 前記マルチウォールカーボンナノチューブの少なくとも表面に欠陥を生じさせることにより、グラフェンシートに囲まれた中空管部分を有するカーボンナノチューブが芯部として残された状態で、かつ、該芯部の周囲にグラフェンシートが改質した 1 層または 2 層以上の改質グラフェンシートからなる層が形成されるまで、前記改質処理を施す程度。特に、前記改質グラフェンシートが、アモルファスカーボン領域を有する程度まで前記改質処理を施すことが好ましい。

かかる程度まで改質処理を施すことにより、前記第 1 ～ 3 の実施形態のナノワイヤーを得ることができる。

【0 1 1 4】

③ 前記マルチウォールカーボンナノチューブの少なくとも表面に欠陥を生じさせることにより、グラフェンシートに囲まれた中空管部分を有するカーボンナノチューブが芯部として残された状態で、かつ、該芯部の周囲にグラフェンシートが改質しアモルファスカーボン領域を有する 1 層または 2 層以上の改質グラフェンシートからなる層が形成され、これらナノワイヤーの複数本が、前記アモルファスカーボン領域にて相互に融合した状態で付着したネットワーク構造を形成するまで、前記改質処理を施す程度。

かかる程度まで改質処理を施すことにより、前記第 2 の本発明のナノネットワークを得ることができる。

## 【0 1 1 5】

以上の改質処理によれば、ナノワイヤー同士が接合されたネットワーク構造のナノネットワークが主として形成されるが、ネットワーク構造といたくない場合には、メカノケミカル処理の時間やカーボンナノチューブの濃度などを調整し、また、得られたものから超音波分離などを用いて、単体のナノワイヤーを選別すればよい。

## 【0 1 1 6】

改質処理においては、用いるマルチウォールカーボンナノチューブが 3 層以上で、得られるナノワイヤーにおける機能層が 2 層以上の改質グラフェンシートからなるものとするのが好ましい。

以下に改質処理の具体的な手順の例を挙げる。ただし、第 4 の本発明は、以下のものに限定されるものではない。

## 【0 1 1 7】

## (改質処理の手順の例 1)

予めマルチウォールカーボンナノチューブを乳鉢に入れ、乳棒により 5 分ほどすり潰すことで、メカノケミカル処理を施す。次にこれを濃硝酸 (60%) に添加し、長時間 (8 時間以上) 120℃ のオイルバス中で還流する。その後遠心分離して沈殿物を得る。最後に精製水に再分散する。

## 【0 1 1 8】

## (改質処理の手順の例 2)

予めカーボンナノチューブをボールミルで攪拌することで、メカノケミカル処理を施す。次にこれを炉に入れて、300℃ で 20 分焼く。

## 【0 1 1 9】

## [第 5 の本発明]

第 5 の本発明は、第 1 の本発明のナノワイヤーであって、前記改質グラフェンシートがアモルファスカーボン領域を有するもの (ナノワイヤー A) と、第 1 の本発明のナノワイヤー (ナノワイヤー B) またはカーボンナノチューブとを、ナ

ナノワイヤーAにおけるアモルファスカーボン領域が、ナノワイヤーBまたはカーボンナノチューブに当接するように交差させ、該交差部に電子線を照射することで相互間を電気接続することを特徴とするナノネットワークの製造方法である。

## 【0120】

図14に、第5の本発明の原理を説明するための模式説明図を示す。図14(a)において、112はナノワイヤーAであり、詳しくは、第1の本発明のナノワイヤーであって、改質グラフェンシートがアモルファスカーボン領域116を有するものである。一方、114は接続対象物であり、ナノワイヤーBまたはカーボンナノチューブである。接続対象物114がナノワイヤーB、すなわち第1の本発明のナノワイヤーである場合、改質グラフェンシートがアモルファスカーボン領域を有していても有していなくてもよい。

## 【0121】

図14(a)に示すように、ナノワイヤーA112と接続対象物114とは、ナノワイヤーA112におけるアモルファスカーボン領域116が、接続対象物114に当接するように交差させられる。アモルファスカーボン領域116がナノワイヤーA112の全体を被覆する状態である場合には、接続対象物114との当接位置は限定されない。

## 【0122】

そしてナノワイヤーA112と接続対象物114との交差部に電子線118を照射すると、図14(b)に示すように、アモルファスカーボン領域116のアモルファスカーボンが接続対象物114に融着し、両者間が橋渡しされるようになり、単にアモルファスカーボンの集合体を用いることによりカーボンナノチューブを融着せしめる従来法に比べ、極めて強固に接続される。

## 【0123】

このようにナノワイヤーA112と接続対象物114との間の接続が、ナノワイヤーA112のグラフェンシート由来のアモルファスカーボンによるため、単に交差部に電子線を照射することで両者間を電気接続することができ、かつ、強固となり、堅牢なナノネットワークを簡単に製造することができる。

## 【0124】

特に、アモルファスカーボン領域を有する本発明のナノワイヤー同士を接続する場合には、芯部となるカーボンナノチューブに絡み付いた改質グラフェンシートにより両者間を結合することができるため、安定した結合を形成することができる。

## 【0125】

改質グラフェンシートを介して複数のナノワイヤー（さらには芯部としてのカーボンナノチューブ）を相互接続することで、改質グラフェンシート同士が融合する。電気は主に表面を流れるため、このように本発明のナノワイヤー表面を融合変化させると、いままで金属的カーボンナノチューブ表面を流れていた電流は表面のアモルファスカーボン中を流れることになり、カーボンナノチューブの表面電気特性が変化する。このように未処理のカーボンナノチューブとは異なる電気特性を持つナノワイヤーを得ることができる。

## 【0126】

第5の本発明においては、用いるナノワイヤーが本発明のものか否かが確認し難い程度の改質状態のものであっても、電子線照射により同時に改質が進むため、問題無く使用することができる。すなわち、改質処理により潜在的な欠陥が含まれているグラフェンシートに、電子線が照射されることで、グラフェンシートがアモルファス化し、同時に接着対象物との融着が進行する。例えば、予めマルチウォールカーボンナノチューブにメカノケミカル処理を施しておき、次いで、マルチウォールカーボンナノチューブの接点に電子線を当てて融合することができる。

## 【0127】

## 〔第6の本発明〕

第6の本発明は、前記第1の本発明であるナノワイヤーを、電気配線として用いたことを特徴とする電子デバイスである。ナノワイヤーを、ワイヤー単体で電気配線として用いた場合においても、改質グラフェンシート自体の変性、あるいは、結合手への結合基の結合等によって、カーボンナノチューブの周囲に機能をもつ層を形成することができるので、絶縁皮膜付きの導電性ワイヤーや、その他多様な機能を持つナノワイヤーとして電子デバイスの電気配線に適用することが



できる。

【 0 1 2 8 】

本発明のナノワイヤー、ナノネットワークおよび炭素構造体は、電気配線への適用にとどまらず、極めて広範な技術分野への応用が期待される。本発明のナノワイヤー、ナノネットワークおよび炭素構造体の上記以外の各種用途について説明する。

【 0 1 2 9 】

1) エレクトロニクス分野

本発明のナノワイヤー、ナノネットワークおよび炭素構造体は、電極、導線、電気配線、電子素子として利用することができる。本発明のナノネットワークは融合してなるものであるので、構造が安定で、高分子膜などに保持されなくても形状を維持しやすい。本発明のナノワイヤーは、一般の（未処理の）カーボンナノチューブと異なり、ネットワークの抵抗を製造条件で自由に調整できる。さらにカーボンナノチューブとしての特性も残していることから、分子エレクトロニクス用に設計された分子を前記他の物体として、カーボンナノチューブ相互の間に挿入することで、分子スイッチ、分子メモリ、分子プロセッサなどを実現できるようになる。

【 0 1 3 0 】

本発明のナノワイヤーにより実現されるこれらデバイスは、従来法によるシリコンデバイスに比べ、基板に固定化された配線でなく、デバイス中の配線としてのカーボンナノチューブが柔らかく、これを自由に近づけたり離したりできること、リソグラフィの分解能よりも細い径のカーボンナノチューブ配線であること、化学結合を用いて配線ができること、など多くの優れた利点を有する。これらの利点により、例えば5 nm以下ほどの小さな分子サイズに対して、直接的にアクセスできる。そのため、本発明のナノワイヤーを用いれば、大規模の電子集積回路を、低コストで、簡単に、そして高密度に作製できるようになる。

【 0 1 3 1 】

2) 各種構造物

本発明のナノワイヤーおよびナノネットワークは、その強靱性を利用して各種

構造物（シャーシー、フレーム、その他機械的な部品等）として用いることもできる。特に、中空部分を有するナノワイヤーは、軽量かつ強靱であることから、軽量性および強靱性が求められる各種分野における構造物に好適に応用することができる。

#### 【 0 1 3 2 】

一方、一般的に樹脂にフィラーを分散させるだけでも高い強靱性が得られるとされているが、前記複数のナノワイヤーが構造化してなるナノネットワークをマトリックス（樹脂）中に配置することとすれば、フィラーに相当するナノワイヤーがマトリックス中で強固な構造体を形成しており、全体として極めて高い強靱性を発揮する。本発明ではさらにその構造体が融合しているため、極めて強靱な組織体となっている。そのため、従来金属、特にチタン等の軽量かつ高強度の貴金属が用いられていた構造物についても、その代用材料として、フィラーの代替として本発明のナノネットワークを含む充填材入り樹脂を、好ましく適用することができる。

#### 【 0 1 3 3 】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

##### <実施例 1>

##### （工程 1）

マルチウォールカーボンナノチューブ（純度 9 0 ～ 9 5 %）： 0 . 0 2 g を乳鉢に入れ、乳棒により 5 分間すり潰した（メカノケミカル処理）。

#### 【 0 1 3 4 】

##### （工程 2）

（工程 1）で得られたマルチウォールカーボンナノチューブを、濃硝酸（ 6 0 %）： 1 4 g を収容する 2 5 m l 丸底フラスコ中に加え、超音波分散機にて出力 3 W で良く分散させ、カーボンナノチューブの分散液を得た（酸性溶媒処理・超音波処理）。

#### 【 0 1 3 5 】

##### （工程 3）

(工程 2) で得られたマルチウォールカーボンナノチューブの分散液を 1 2 0 °C のオイルバス中で 1 2 時間還流した (加熱処理)。

## 【 0 1 3 6 】

## (工程 4)

(工程 3) で得られた分散液を雲母基板の片面に 2 滴垂らし、スピコーター (回転成膜装置) を用いて塗り広げ、成膜した。このとき、スピコーターの回転数を適切に調整することにより、雲母基板上の余分な分散液を除去させた。こうしてネットワーク化されたナノワイヤー (ナノネットワーク) を得た。図 1 1 に、得られたナノワイヤー (ナノネットワーク) の走査電子顕微鏡写真を示す。図 1 1 の走査電子顕微鏡写真からわかるように、ナノワイヤー相互が、表面にまとわりついた改質グラフェンシート由来のアモルファスカーボンにより融着しており、極めて強固なネットワークを形成している。

## 【 0 1 3 7 】

また、このナノワイヤー (ナノネットワーク) を同様に、2 つの金電極間 (1 8  $\mu$  m 間隔、幅 8 0  $\mu$  m) に一層に配置して電圧を印加することで、電気特性を確認した。この結果を、図 1 6 に実線で示す。

## 【 0 1 3 8 】

## &lt; 参考例 &gt;

## (工程 1)

マルチウォールカーボンナノチューブ (純度 9 0 ~ 9 5 %) : 0 . 0 2 g を、濃硝酸 (6 0 %) : 1 4 g を収容する 2 5 m l 丸底フラスコ中に加え、出力 3 W の超音波にてよく分散させカーボンナノチューブの分散液を得た。

## 【 0 1 3 9 】

## (工程 2)

(工程 1) で得られたマルチウォールカーボンナノチューブの分散液を 1 2 0 °C のオイルバス中で 2 0 時間還流した (加熱処理)。

## 【 0 1 4 0 】

## (工程 3)

(工程 2) で得られた分散液を雲母基板の片面に 2 滴垂らし、スピコーター

(回転成膜装置)を用いて塗り広げ、成膜した。このとき、スピンコーターの回転数を適切に調整することにより、雲母基板上の余分な分散液を除去させた。こうしてネットワーク化されたナノワイヤー(ナノネットワーク)を得た。図15に、得られたナノワイヤー(ナノネットワーク)の走査電子顕微鏡写真(倍率35000倍)を示す。図15の走査電子顕微鏡写真からわかるように、ナノワイヤーは、そのまま単に折り重なった状態で存在しており、ナノワイヤー相互の接続は、交差部の接点のみとなっている。すなわち、本例においては、十分な改質処理が為されておらず、本発明のナノワイヤー(ナノネットワーク)が形成されていない。

## 【0141】

また、このナノワイヤー(ナノネットワーク)を同様に、2つの金電極間(18 $\mu$ m間隔、幅80 $\mu$ m)に一層に配置して電圧を印加することで、電気特性を確認した。この結果を、図16に破線で示す。

図16から明らかな通り、改質処理が施された実施例1では、改質処理が十分に為されていない参考例に比べて、ナノネットワークの電気抵抗が高くなっていることがわかる。抵抗値を計算したところ、参考例が $1.73 \times 10^5 \Omega$ であり、実施例1が $2.45 \times 10^5 \Omega$ であった。

## 【0142】

## &lt;実施例2&gt;

## (工程1)

マルチウォールカーボンナノチューブ(純度90~95%) : 0.02gを乳鉢に入れ、乳棒により10分間すり潰した(メカノケミカル処理)。

## 【0143】

## (工程2)

(工程1)で得られたマルチウォールカーボンナノチューブを、濃硝酸(60%) : 14gを収容する25ml丸底フラスコ中に加え、超音波分散機にて出力3Wで良く分散させ、カーボンナノチューブの分散液を得た(酸性溶媒処理・超音波処理)。

## 【0144】

## (工程 3)

(工程 2) で得られたマルチウォールカーボンナノチューブの分散液を 120℃ のオイルバス中で 20 時間還流した (加熱処理)。

## 【0145】

## (工程 4)

(工程 3) で得られた分散液を雲母基板の片面に 2 滴垂らし、スピncóター (回転成膜装置) を用いて塗り広げ、成膜した。このとき、スピncóターの回転数を適切に調整することにより、雲母基板上の余分な分散液を除去させた。こうしてネットワーク化されたナノワイヤー (ナノネットワーク) を得た。図 17 に、得られたナノワイヤー (ナノネットワーク) の走査電子顕微鏡写真を示す。図 17 の走査電子顕微鏡写真からわかるように、ナノワイヤー相互が、表面にまとわりついた改質グラフェンシート由来のアモルファスカーボンにより融着しており、極めて強固なネットワークを形成している。この融着状態は、実施例 1 のナノワイヤー (ナノネットワーク) よりもさらに進んでおり、グラフェンシートの改質が、一層進んでいることがわかる。

## 【0146】

## 【発明の効果】

以上説明したように、第 1 の本発明によれば、カーボンナノチューブの持つ特徴を利用できると同時に、付加的な機能を奏する機能層が安定的に付加されたナノワイヤーを提供することができる。

第 2 の本発明によれば、第 1 の本発明のナノワイヤー由来の優れた特徴を有するとともに、安定かつ堅牢なネットワークを容易に得ることができる。

第 3 の本発明によれば、マルチウォールカーボンナノチューブに積層状に含まれる各グラフェンシートを、効率的に利用し得る炭素構造体を提供することができる。

## 【0147】

第 4 の本発明によれば、効率的に機能層を有するナノワイヤーを製造することが可能となる。

第 5 の本発明によれば、簡易かつ強固にナノワイヤーとナノワイヤーまたはナ

ノチューブとを接続して、ナノネットワークを形成することができる。

第 6 の本発明によれば、第 1 の本発明のナノワイヤー由来の優れた特徴を有する電子デバイスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のナノワイヤーの第 1 の実施形態を示す模式拡大断面図である。

【図 2】 改質グラフェンシートにおける改質部分を説明するための模式説明図であり、(a) はグラフェンシートの六員環の網目構造を示し、(b) はグラフェンシートの六員環の網目構造が部分的に破壊され、アモルファスカーボン状となっている状態を示し、(c) は改質グラフェンシートに機能性分子が結合した状態を示す。

【図 3】 本発明のナノワイヤーの第 2 の実施形態を示す模式拡大断面図である。

【図 4】 図 3 のナノワイヤーの走査電子顕微鏡写真である。

【図 5】 本発明のナノワイヤーの第 3 の実施形態を示す模式拡大断面図である。

【図 6】 本発明のナノワイヤーの第 4 の実施形態を示す模式拡大断面図である。

【図 7】 本発明のナノワイヤーの第 5 の実施形態を示す模式拡大断面図である。

【図 8】 本発明のナノワイヤーの第 6 の実施形態を示す模式拡大断面図である。

【図 9】 本発明のナノワイヤーの第 7 の実施形態を示す模式拡大断面図である。

【図 1 0】 本発明のナノワイヤーの第 8 の実施形態を示す模式拡大断面図である。

【図 1 1】 実施例の（本発明の代表的な）ナノワイヤー（ナノネットワーク）を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図 1 2】 ナノネットワークにおける交差部の状態を説明するための模式

拡大図であり、（a）は単なるカーボンナノチューブ相互の交差部を示し、（b）は本発明のナノネットワーク相互の交差部を示す。

【図 1 3】 本発明の炭素構造体の一例を示す模式拡大断面図である。

【図 1 4】 本発明のナノネットワークの製造方法における原理を説明するための模式説明図である。

【図 1 5】 参考例のナノワイヤー（ナノネットワーク）を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図 1 6】 実施例および参考例のナノワイヤー（ナノネットワーク）の電気特性を示すグラフである。

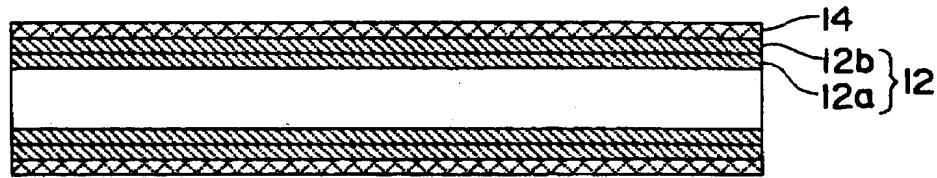
【図 1 7】 他の実施例のナノワイヤー（ナノネットワーク）を示す走査電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

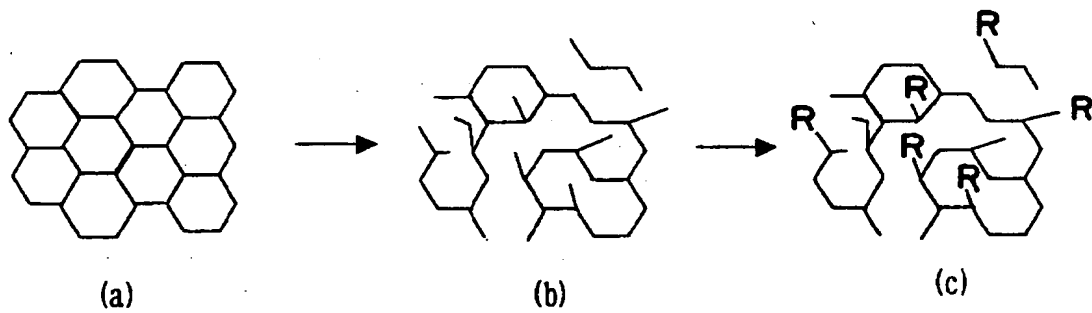
- 1 2、2 2、3 2、4 2、5 2、6 2、7 2、8 2 芯部
- 1 4、2 4、3 4、4 4、5 4、6 4、7 4、8 4 機能層
- 3 6 広域破壊部分
- 5 8 構造体
- 7 0 物体
- 7 8 物体
- 9 0 第 2 の機能層
- 1 0 2 マルチウォールカーボンナノチューブ
- 1 1 2 ナノワイヤー A
- 1 1 4 接続対象物
- 1 1 6 アモルファスカーボン領域
- 1 1 8 電子線

【書類名】 図面

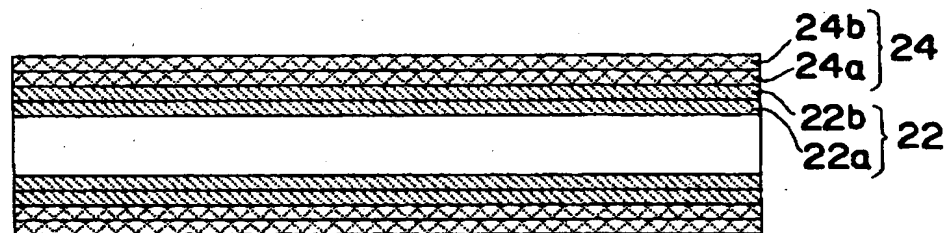
【図 1】



【図 2】

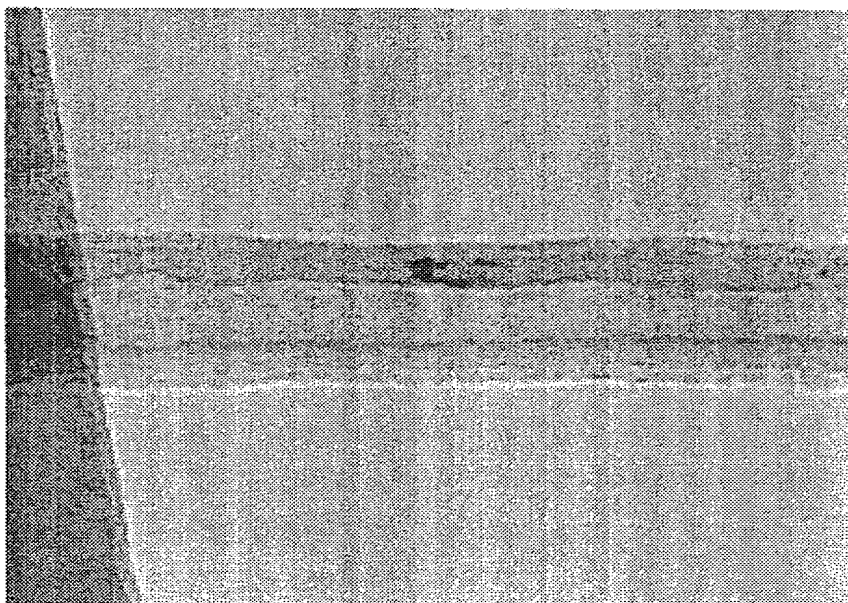


【図 3】

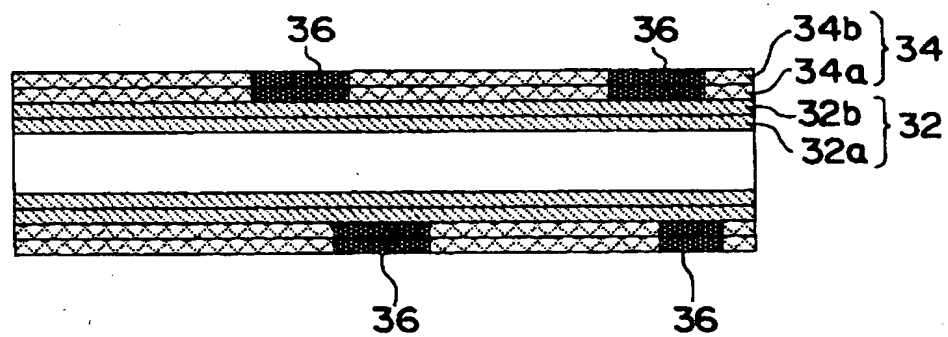




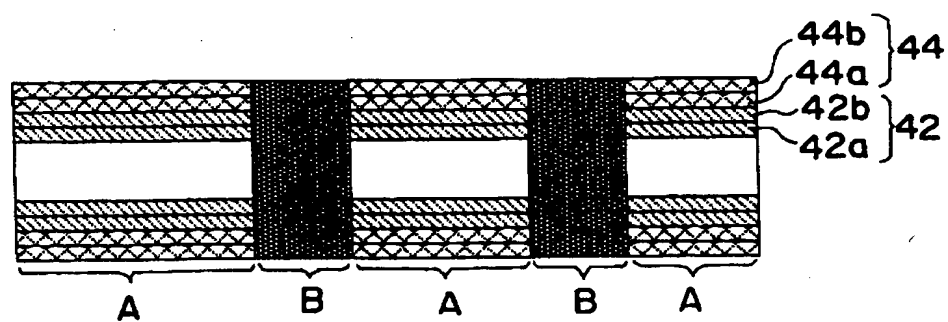
【図 4】



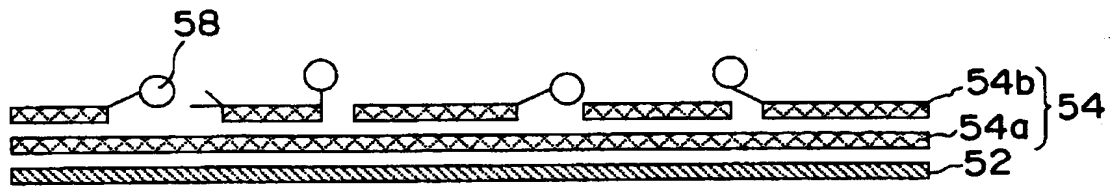
【図 5】



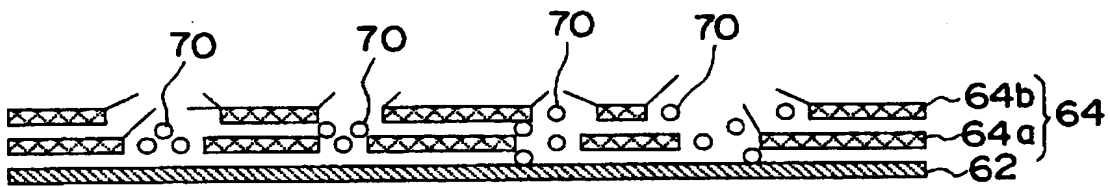
【図 6】



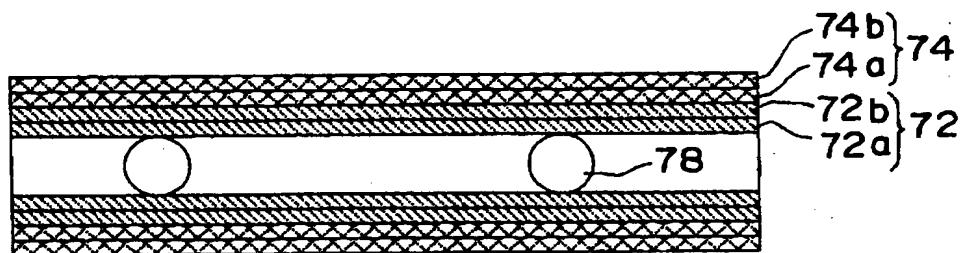
【図 7】



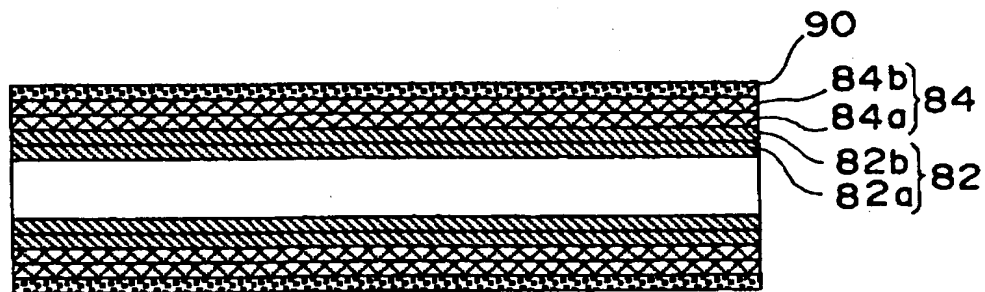
【図 8】



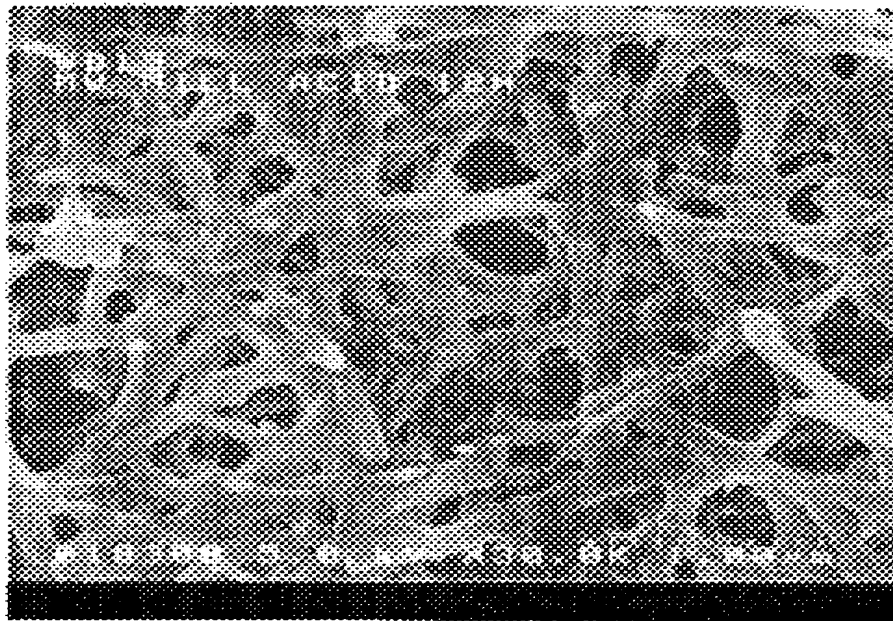
【図 9】



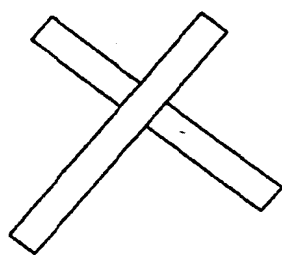
【図 10】



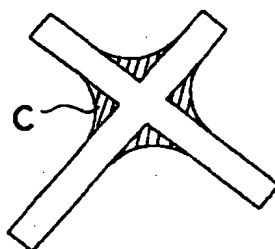
【図11】



【図12】

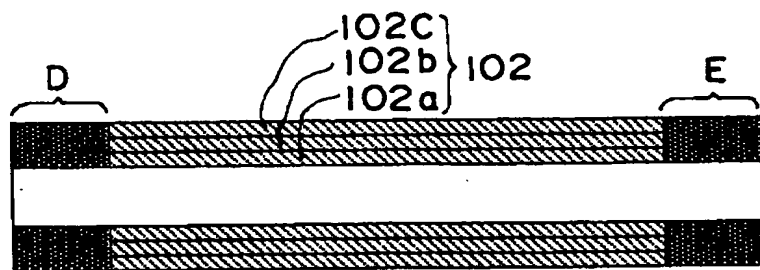


(a)

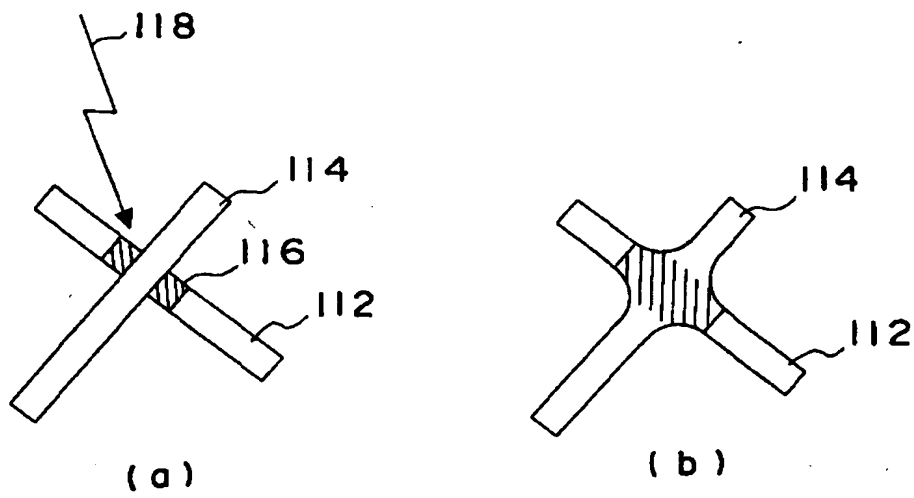


(b)

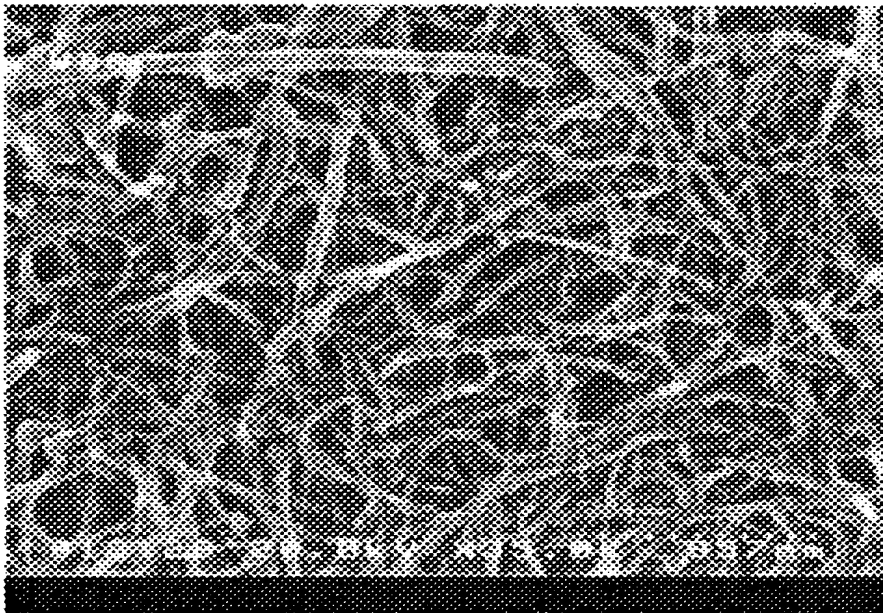
【図13】



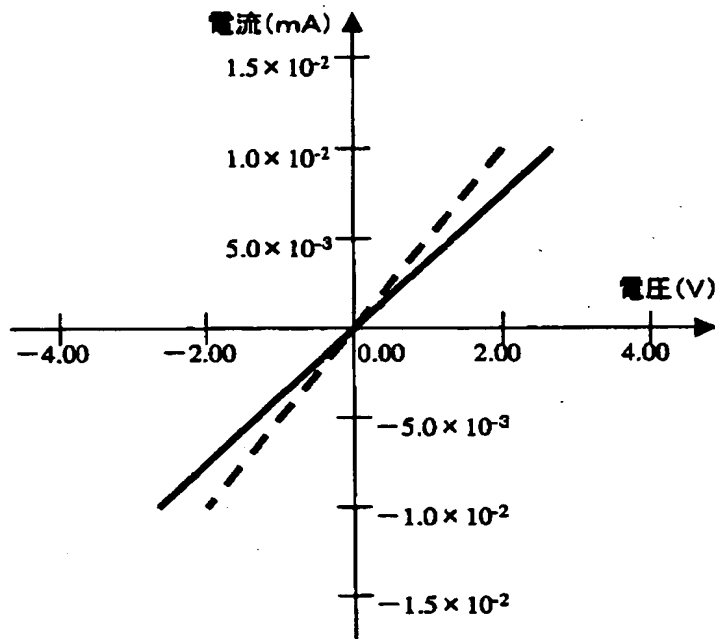
【図14】



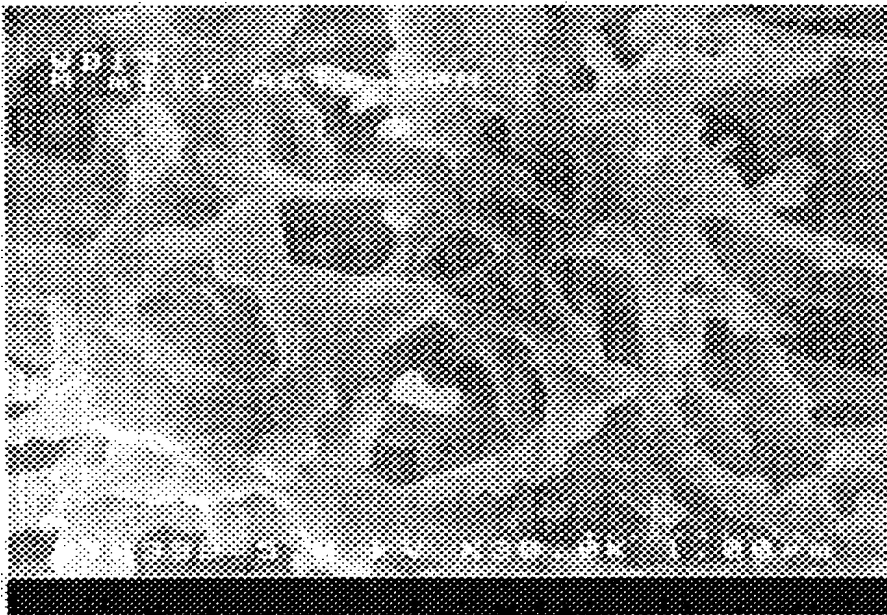
【図15】



【図16】



【図17】



【書類名】            要約書

【要約】

【課題】    カーボンナノチューブを利用した新たなナノワイヤーおよびその製造方法を提供し、さらにはこのナノワイヤーから構成されるナノネットワークを簡便に製造する方法を提供することにより、カーボンナノチューブのハンドリング性を向上させ、カーボンナノチューブを含む電子デバイスや機能材料、およびその他構造材料などの、広範なカーボンナノチューブの応用を実現させること。

【解決手段】    芯部 1 2 が、少なくとも 1 層のグラフェンシート 1 2 a, 1 2 b から構成されるカーボンナノチューブからなり、芯部 1 2 の周囲にグラフェンシートが改質した 1 層または 2 層以上の改質グラフェンシートからなる機能層 1 4 を備えることを特徴とするナノワイヤーおよびその製造方法、並びにそれを用いたナノネットワーク、ナノネットワークの製造方法、炭素構造体、電子デバイスである。

【選択図】            図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005496]

1. 変更年月日 1996年 5月29日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区赤坂二丁目17番22号  
氏 名 富士ゼロックス株式会社